I.

ÜBER

ISOMERIEERSCHEINUNGEN BEI PHOSPHITEN.

II.

ÜBER DAS

VERHALTEN VON NATRIUMSULFAT IN WÄSSRIGER LÖSUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 21. JUNI 1902

VON

LUDWIG LENDLE

AUS

WIESBADEN.

ACAD. LAND-WIRTSCH. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1902.

Meiner

Teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* vom November 1900 bis März 1902 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **A. Hantzsch**

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

I.

Ueber Isomerieerscheinungen bei Phosphiten.

Allgemeiner Teil.

Die phosphorige Säure ist bekanntlich tautomer; sie reagirt sowohl nach der symmetrischen Formel $P(OH)_3$, als auch nach der asymmetrischen Formel $OPH(OH)_2$.

Erstere, die man auch als Enolformel bezeichnen könnte, ist in Gestalt der Trialkylphosphite $P(OC_nH_{2n+1})_3$ stabilisirt; letztere, die auch die Aldoformel genannt werden könnte, kann in ihren Salzen angenommen werden, da dieselben stets Dimetallsalze $OPH(OMe)_2$ sind, und da, wie nochmals durch verschiedenartige Versuche constatirt wurde, Trimetallsalze $P(OMe)_3$ nicht wie Trimetallarsenite $As(OMe)_3$ dargestellt werden können.

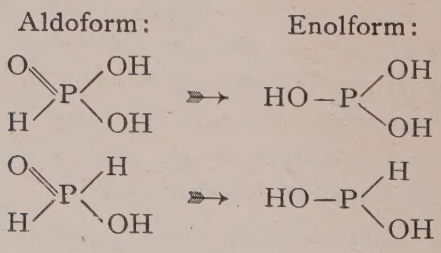
Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bekanntermassen auch bei der unterphosphorigen Säure. Letztere zeigt nun nach den Untersuchungen von

Arrhenius [1]) mit zunehmender Temperatur einen auffallend starken Rückgang der Leitfähigkeit. Letztere nimmt nicht, wie bei den meisten Säuren zu, sondern erreicht bei etwa 55^0 ein Maximum, um dann bei weiterem Steigen der Temperatur sich dem Anfangswert wieder zu nähern. Ihre Leitfähigkeitskurve zeigt also ein Maximum bei 55^0.

Weniger deutlich tritt eine ähnliche Erscheinung nach *Arrhenius* auch bei der Phosphorsäure auf; das Leitfähigkeitsmaximum derselben liegt bei etwa 70^0.

Ganz analog wurde von mir auch bei der phosphorigen Säure ein solches Maximum constatirt, das, wie zu erwarten, etwa in der Mitte zwischen dem der Unterphosphorigen- und dem der Phosphorsäure, nämlich bei etwa 63^0 liegt.

Man könnte nun vielleicht diesen auffallend starken Leitfähigkeitsrückgang mit einer intramolekularen Veränderung in Zusammenhang bringen, und zwar mit einem (partiellen) Uebergang der jedenfalls stärker sauren Aldoform in die wohl schwächer saure, weil höher basische, Enolform:



[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. IV 1889.

Von diesem Gesichtspunkte aus wurden die Salze der phosphorigen Säure einer Untersuchung auf Isomerie unterworfen.

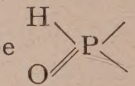
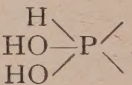
In der That konnten bei gewissen neutralen Phosphiten von der Formel $HPO(OMe)_2$ eigentümliche Verschiedenheiten festgestellt werden und zwar um so schärfer, je schwerer löslich die betr. Salze sind. Diese Verschiedenheit zeigt sich daher am deutlichsten an den Baryumsalzen, etwas weniger gut bei den Calciumsalzen, kaum bei Lithiumsalzen, nicht bei den Natrium- oder Kaliumsalzen; wohl aber auch bei den Mercurisalzen. Das Nähere soll zunächst an den Baryumsalzen erläutert werden.

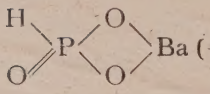
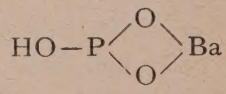
1. Das gewöhnliche, aus Baryumhydroxyd und phosphoriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Barytsalz ist amorph und entspricht lufttrocken der Formel $PO_3HBa + H_2O$. Von dem 1 Mol. Wasser ist $^1/_2$ Mol. durch Erhitzen über 200^0 zu entfernen, nicht aber das gesammte Wasser, da sich das Salz beim noch stärkeren Erhitzen unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzt.

Dieses Salz ist mit dem käuflichen Handelsprodukt „Baryumphosphit“ identisch. Es reducirt sehr rasch und leicht Silbernitrat, sowohl in fester Form, als auch in wässeriger Lösung und kann somit als „activ“ bezeichnet werden.

2. Das aus einer schwach alkalisch reagirenden Lösung von Barythydrat in phosphoriger Säure, bezw. aus dem Filtrat des „activen“ Salzes durch rasches Erhitzen gefällte Salz ist mikrokrystallinisch, wasserfrei und reducirt wässerige Silbernitratlös-

sowohl in festem Zustande als auch in wässeriger Lösung nur sehr langsam, ist also fast „inactiv".

Darnach ist die Möglichkeit vorhanden, dieses verschiedene Verhalten auf Strukturverschiedenheit, also Strukturisomerie, zurückzuführen. Und da bekanntlich aldehydähnliche Verbindungen mit der Gruppe durch die Reductionsfähigkeit von Silberlösungen ausgezeichnet sind, so könnte in dem „activen" Salz die Aldogruppe  bezw. die hydratisirte Aldogruppe  , in dem „inactiven" Salz dagegen die Enolgruppe HO—P< anzunehmen sein, gemäss der Formeln:

Actives Aldo-Salz  Inactives Enol-Salz 

Mithin hätte man es hier vielleicht mit einem (partiellen?) Uebergang von Aldo-phosphoriger Säure in Enol-phosphorige Säure zu thun, der mit Zunahme der Temperatur fortschreitet, aber erst dann nachgewiesen bezw. stabil gemacht werden kann, wenn diese letztere Form in Gestalt eines bei erhöhter Temperatur schwer löslichen Salzes zur Abscheidung gebracht und dadurch fixirt wird.

Nun sind die beiden Salze allerdings insofern nicht isomer, als das active Salz wasserhaltig, das

inactive dagegen wasserfrei ist. Allein schon die Beziehungen zwischen dem Salz und dem Krystallwasser sind auffallend: wie schon oben erwähnt, verliert das Salz mit 1 Mol. Wasser beim Erhitzen nur knapp $^1/_2$ Mol. Wasser, lässt sich aber nicht entwässern, ohne sich zu zersetzen, also nicht einmal bei viel höherer Temperatur (über 200°) in das wasserfreie Salz überführen, das doch aus siedender wässeriger Lösung (also bei 100°) gefällt wird.

Aber auch die naheliegende Annahme, dass die grössere Reactionsfähigkeit des activen Salzes durch dessen Wassergehalt bedingt sei, muss desshalb hinwegfallen, weil das durch Erhitzen erhaltene Salz mit $^1/_2$ Mol. Wasser anscheinend gerade so rasch reducirt, wie das Salz mit 1 Mol. Wasser, während es doch, wenn der Wassergehalt die Reduktion beschleunigte, in seiner Wirkung auf Silbernitrat zwischen dem Salz mit 1 Mol. Wasser und dem wasserfreien Salz stehen sollte. Nun könnte man allerdings die verschiedene Reactionsfähigkeit der beiden Salze in festem Zustande noch auf zwei andere Ursachen als auf Isomerie zurückführen, nämlich auf Polymerie, oder auf verschiedene Korngrösse und dadurch bedingte verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit. Im ersteren Falle wäre das inaktive Salz wohl das Polymere; im letzteren Falle wäre das active Salz, ähnlich dem gelben Quecksilberoxyd feiner verteilt und deshalb reactionsfähiger, das inactive Salz dagegen, ähnlich dem roten Quecksilberoxyd compakter und deshalb indifferenter. Dagegen ist jedoch anzuführen, dass das verschiedene Verhalten der Salze auch bei feinster Pulverisirung

bestehen bleibt. Der hauptsächlichste Gegenbeweis liegt aber in der Thatsache, dass sich die Verschiedenheit der beiden Salze in wässriger Lösung erhält: die aus activem Salz erhaltene Lösung giebt mit Silbernitratlösung bei gleicher Concentration, gleicher Temperatur und sonst gleichen Bedingungen ein sehr rasch sich schwärzendes Silbersalz, während die aus inactivem Salz erhaltene Lösung ein viel beständigeres Silbersalz bildet.

Diese verschiedene Reactions- und Reductionsgeschwindigkeit könnte unter diesen Umständen nur noch auf eine einzige andere Ursache zurückzuführen sein: nämlich auf einen beschleunigend wirkenden Katalysator als constanten Begleiter des activen Salzes, oder auf einen ebensolchen Verzögerer als constanten Begleiter des inactiven Salzes. Man würde hierbei, wegen der alkalischen Reaction der Phosphite, in erster Linie an solche Substanzen denken, die in wässeriger Lösung Hydroxylionen bilden; also mit anderen Worten die verschiedene Reactionsgeschwindigkeit auf eine etwas verschiedene Concentration von Hydroxyl-Jonen zurückzuführen haben. Dem widerspricht jedoch folgendes: sowohl die mit reinem ausgekochtem Wasser bereiteten Lösungen der beiden Barytsalze, als auch die durch doppelte Umsetzung der festen Salze mit Natriumsulfatlösungen hergestellten etwas concentrirteren Lösungen der Natriumsalze geben, gleichviel ob sie aus activem oder inactivem Salz hergestellt sind, bei gleicher Concentration mit Phenolphtaleïnlösung eine gleich schwache Rötung. Auch wurde die Reduction des activen Salzes, zufolge besonders

angestellter Versuche, nicht durch Zusatz geringer Mengen von Alkalien verändert, sondern erst dann verzögert, wenn die Salzlösungen schwach sauer gegen Lackmus reagirten.

Da also die Reduktionsgeschwindigkeit gerade in schwach saurer Lösung geringer ist, als in schwach alkalischer, kann das active Salz unmöglich seine grössere Reduktionskraft einem etwas grösseren Gehalt an Basis verdanken, da es ja durch Fällen aus einer schwach sauren Lösung gewonnen werden kann. Auch fällt gerade das inactive Salz umgekehrt nur aus einer schwach alcalisch reagirenden Lösung aus, sodass dieses Salz nicht weniger, sondern umgekehrt in Folge von alcalischen Verunreinigungen stärker reduciren sollte. Die Ursache der verschiedenen Reductionskraft kann also nicht auf Verunreinigungen durch mitgerissenes Barythydrat oder saures Salz hervorgerufen sein.

Auch auf Verunreinigungen anderer Art, z. B. Salzsäure, unterphosphorige Säure, Phosphorsäure wurde geprüft; sie liessen sich aber niemals nachweisen, zumal bereits bei der Darstellung durch fractionirte Fällung, Auflösen und Wiederfällen, gutes Auswaschen der möglichste Reinheitsgrad zu erreichen gesucht wurde. Die Salze erwiesen sich vielmehr auch zufolge einer zu diesem Zwecke ausgearbeiteten neuen scharfen Methode zur maassanalytischen Bestimmung der phosphorigen Säure als reine Baryumphosphite. Wenn man also nicht als Ursache der Verschiedenheit die Anwesenheit eines unbekannten, nicht nachweisbaren Katalysators annehmen will, so bleibt nur die einzige und zu-

gleich einfachste Annahme übrig, das absonderliche Verhalten dieser beiden Salze durch die bereits oben angeführten Strukturformeln wieder zu geben. Damit wäre das erste Beispiel von Strukturisomerie bei anorganischen Salzen festgestellt; es würden darnach von einer tautomeren anorganischen Säure die ihren beiden möglichen Formen entsprechenden Salze unter Umständen isolirbar sein; ganz analog wie von einer tautomeren organischen Säure, nämlich von der Cyanursäure, kürzlich von *Hantzsch* [1]) zwei structurisomere Mercurisalze $(CN)_3(Ohg)_3$ und $(CO)_3(Nhg)_3$ isolirt worden sind.

Ein Umstand erscheint hierbei allerdings sehr merkwürdig: Die beiden Modificationen lassen sich nicht in einfacher glatter Weise in einander überführen, wie das von anorganischen Strukturisomeren zu erwarten wäre. Dass die in festem Zustande vorhandenen Salze als solche nicht in einander umgewandelt werden können, ist freilich nicht mehr wunderbar, seitdem bekannt ist, dass die oben erwähnten zwei strukturisomeren Quecksilbercyanurate ebenfalls in festem Zustande ganz stabil sind. Aber höchst sonderbar bleibt es, dass die Verschiedenheit sich nicht nur, wie oben schon erwähnt, in kalt bereiteten Lösungen, sondern unter allen Umständen erhält. Beide Salze sind in Wasser gleich (schwer) löslich. Die aus activem Salz einerseits und aus inactivem Salz andrerseits erhaltenen Lösungen behalten, ob man sie zum Sieden erhitzt oder auf 0^0 abkühlt, sämmtliche ursprüngliche Unterschiede in

[1]) Berl. Ber. 35 2717.

der Reduktionsfähigkeit bei. Diese Verschiedenheit bleibt auch den durch doppelte Umsetzungen aus festen wie aus gelösten Barytsalzen mit Natriumsulfatlösung hergestellten (allerdings stets Natriumsulfathaltigen) Salzlösungen erhalten, auch wenn dieselben auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dann wieder gelöst, oder wenn sie mit Alcohol gefällt werden: Die aus activem Barytsalzlösung erhaltene Natriumphosphitlösung bleibt also „activ", die aus inactivem Barytsalz erhaltene bleibt „inactiv".

Die Verschiedenheit verschwindet nur beim Ueberführen der Barytsalze in die freien Säuren. So geben die in 1 Mol. Salzsäure gelösten Baryumsalze die gleiche Leitfähigkeit. Digerirt man sie mit Schwefelsäure und fällt das Filtrat wieder mit Barytwasser, so erhält man, je nach den Bedingungen aus kalter Lösung das active, aus heisser Lösung das inactive Salz.

Sehr sonderbar ist schliesslich auch noch eine bei Leitfähigkeitsversuchen zufällig gemachte Beobachtung: Leitet man den Wechselstrom auch nur kurze Zeit durch eine Lösung, die aus inactivem Barytsalz und Natriumsulfat erhalten wird, so wird dieselbe activ, d. i. sie reducirt Silbernitrat oder Acetatlösung so rasch, wie die aus activem Salz bereitete Lösung. Die „Activität" bleibt auch nach dem Erhitzen und Wiederabkühlen, ebenso nach tagelangem Stehenlassen erhalten, kann also schwerlich auf Bildung eines anderen, die Reduktionsgeschwindigkeit vermehrenden Stoffes, keinesfalls also auf Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd zurückgeführt

werden; ferner tritt ein ähnliches Verhalten auch bei keiner ähnlichen Salzlösung ein; namentlich nicht bei einer Natriumformiatlösung, wie zur Controlle ausgeführt wurde.

Dieselben Verschiedenheiten, wie das Baryumsalz, zeigt auch das Calciumsalz, nur sind dieselben hier weniger scharf ausgeprägt. Auch hier ist das bei niederer Temperatur gefällte Salz activ, und das durch Erwärmen des Filtrates vom activen Salze gefällte Salz inactiv; sie reagiren also gegen Silbernitrat in der bei den Barytsalzen angegebenen Weise.

Ferner ist das active Calciumsalz ebenfalls amorph, das inactive Salz mikrokrystallinisch.

Da sich aber das inactive Calciumsalz wegen der Löslichkeitsverhältnisse nur in sehr geringen Mengen erhalten lässt, so wurde von einer näheren Untersuchung Abstand genommen.

Die analog dargestellten Lithiumsalze zeigen überhaupt nur noch Andeutungen dieser Verschiedenheit; bei den Kalium- und Natriumsalzen ist dieselbe völlig verschwunden. Diese nur in einer Form existirenden Alkalisalze verhalten sich genau wie die activen Modification des Baryumsalzes; somit sind die activen Salze auch zugleich die normalen. Das Zurücktreten bezw. Verschwinden der inactiven Modificationen hängt also mit der abnormen Löslichkeit zusammen: da nur die aus heissen Lösungen ausfallende Salze „inactiv" sind, können solche Salze, deren kalt gesättigte Lösungen beim Sieden nicht gefällt werden, auch kein inactives Salz liefern. Auch durch Fällung mittelst Alcohol aus der

kochenden Lösung konnten keine anderen Resultate erzielt werden.

Nur beim Mercuriphosphit zeigen sich unter anderen Bildungsbedingungen ähnliche Verschiedenheiten. Dieses Salz kann, da es in der Wärme reducirt wird, natürlich nicht durch Erhitzen in der zweiten Modification erhalten werden. Dafür zeigt sich aber ein Unterschied unter folgenden Bedingungen: Aus freier phosphoriger Säure erhält man durch Fällung mit einer Lösung von Quecksilberacetat (das hierbei nicht wie Quecksilberchlorid zu Mercurosalz reducirt wird), ein rein weisses Mercuriphosphit, von der Formel PO_3HHg. Ein äusserlich gleiches und auch gleich zusammengesetztes Salz entsteht durch Digeriren von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit phosphoriger Säure.

Beide Salze unterscheiden sich jedoch durch ihr Verhalten gegen Natronlauge und Natriummethylat. Während das aus Quecksilberoxyd dargestellte Salz hierbei stets direct rotes Quecksilberoxyd abscheidet und sich erst dann langsam schwarz färbt, wird aus dem vermittels Quecksilberacetat dargestelltem Salz niemals zuerst rotes Oxyd, sondern sofort metallisches Quecksilber in schwarzer Suspension gefällt. Dieses Salz reducirt also stärker, ist also das activere. Leider lassen sich diese Erscheinungen nicht quantitativ verfolgen, da auch das aus dem inactiveren Salz zuerst ausgeschiedene Quecksilberoxyd doch zu rasch reducirt wird. Beim Erwärmen unter Wasser werden beide Salze gleichartig in ein basisches Mercuriphosphit und freie phosphorige Säure gespalten, wobei sie rotgelb werden:

$$2\ HgHPO_3 + H_2O = H_3PO_3 + Hg_2HPO_4$$

Dieses so erhaltene Salz besitzt die Zusammensetzung des — übrigens bisher unbekannten — sekundären Mercurophosphats $O=P\begin{<}{OHg'}{OHg'}{OH}$; es ist jedoch, zufolge der im speciellen Teil nachgewiesenen Spaltungsprodukte, thatsächlich ein basisches Mercuriphosphit, wohl von der Formel

$$O=P\begin{<}{O-Hg}{O-Hg}{H}>O$$

Experimenteller Teil.

Die bei den folgenden Versuchen verwandte phosphorige Säure war teils von der Chemischen Fabrik Merk bezogen, teils auch nach der Vorschrift von *Erdmann*[1]) aus Phosphortrichlorid und Salzsäure dargestellt worden. Beide Präparate verhielten sich in allen Punkten gleich, sobald sie vollkommen entwässert waren.

Massanalytische Bestimmung von phosphoriger Säure und Phosphiten.

Zur genauen Untersuchung der eigenartigen Modificationen gewisser Phosphite war es erforderlich, eine möglichst einfache und doch genaue Methode zur Bestimmung der phosphorigen Säure auch in Form ihrer schwerlöslichen Salze auszuarbeiten. Von *Salzer*[2]) wurde zur Titration der phosphorigen Säure Kaliumpermanganatlösung empfohlen und zwar in der von *Volhard*[3]) zur Titration von Oxydulsalzen angegebenen Weise. Diese Methode wurde nochmals empfohlen von *Kühling*[4]). Da man hier

[1]) Erdmann, Lehrbuch der anorgan. Chemie.
[2]) Ann. Chem. 211. 7.
[3]) Ann. Chem. 198. 318.
[4]) Berl. Ber. 33. 2914.

bei aber in schwefelsaurer Lösung arbeiten muss, so war deren Anwendung auf Barytsalze nicht empfehlenswerth. Da sich nun die phosphorige Säure in manchen Beziehungen der arsenigen Säure nähert, so wurde zunächst mit Versuchen begonnen über die

Titration mit Jod[1]).

Jod-Jodkaliumlösung wirkt auf die freie Säure überhaupt nicht oder nur sehr langsam ein. Neutralisirt man aber die Säure mit Natriumbicarbonat und giebt noch einen kleinen Ueberschuss von letzterem hinzu, so findet die Oxydation ziemlich rasch, immerhin aber doch langsamer als bei der arsenigen Säure, statt; sodass man zu ihrer Vollendung zweckmässig schliesslich noch einige Zeit schwach erwärmt. Nach verschiedenen Versuchen ist die nachstehende Anordnung am zweckmässigsten:

Man giebt das betr. Phosphit in eine enghalsige Flasche mit gut schliessendem Glasstöpsel, zweckmässig von solchem Volumen, dass man die ganze Titration darin ausführen kann, löst das Salz in ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser, oder falls dasselbe schwer löslich ist, wie z. B. das Barytsalz, unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und verdünnt mit Wasser, bis die Lösung etwa 0,3—0,4 % tig ist; dann giebt man zuerst Natriumbicarbonat in geringem Ueberschuss hinzu

[1]) Diese Titrationsmethode ist kürzlich auch von L. Rupp und A. Fink ausgebildet und in den Berl. Ber. 35, 3691 mitgetheilt worden.

und hierauf, ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene Baryumcarbonat, reichlich die Hälfte der berechneten Menge $^1/_{10}$ normal Jodlösung, verschliesst die Flasche und erwärmt im Wasserbad auf 30^0—35^0. Nach einigen Minuten ist die gelbe Farbe des Jodes verschwunden; alsdann giebt man die andere Hälfte Jodlösung nebst einen kleinen Ueberschuss von etwa 2 ccm hinzu und erwärmt in derselben Weise, jedoch mindestens eine halbe Stunde. Darauf lässt man erkalten und titrirt das unverbrauchte Jod direct mit Thiosulfatlösung zurück.

Um bei einer noch nicht analysirten Substanz zu ermitteln, wie viel Jodlösung etwa erforderlich ist, genügt ein roher Vorversuch der Art, dass die betr. abgewogene Menge in einem Becherglase in oben beschriebener Weise gelöst und bei 30—35^0 tropfenweise mit Jodlösung so lange versetzt wird bis die gelbe Farbe einige Minuten lang bestehen bleibt.

Nach der obigen Methode wurde das Barytsalz folgendermassen analysirt: 1,5 g Baryumphosphit wurden in 100 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und gut verschlossen gehalten. Von dieser Lösung wurden je 10 ccm in einer geeigneten Flasche nochmals mit Wasser auf etwa das 3—4 fache verdünnt, dann neutralisirt und wie oben angegeben weiter behandelt.

Die Resultate waren folgende:

Gehalt an wasserfreiem $BaHPO_3$		Jodverbrauch	$(PO_3H)''$	
			gef.	ber.
1.	0,1500	0,1740	36,54 %	
2.	„	0,1746	36,65 %	36,86 %
3.	„	0,1745	36,64 %	

Hiernach lässt sich also phosphorige Säure in sehr schwach alkalischer Lösung gut mit Jod titriren; nur erfordert die Oxydation etwas längere Zeit, als bei der arsenigen Säure.

Titration mit Brom.

An Stelle von Jod lässt sich sehr vorteilhaft Brom in entsprechender Verdünnung verwenden, das bedeutend rascher und schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig oxydirt. Allerdings muss man hierbei, um Verluste durch Flüchtigkeit des Broms zu vermeiden, mit sehr verdünntem Bromwasser arbeiten. Man verwendet eine Lösung von etwa 3 g Brom im Liter bewahrt dieselbe im Dunkeln auf und bestimmt den Bromgehalt der Sicherheit halber jedesmal vor der Verwendung durch eine Titration mit Jodkalium und Thiosulfat.

Die Lösungen der Phosphite wurden in der selben Weise und Concentration, wie bei der Titration mit Jod hergestellt und, da auch Brom nicht auf freie phosphorige Säure einwirkt, ebenfalls zuvor mit Natriumbicarbonat neutralisirt. Die Bromlösung lässt man dann aus einer Glashahnbürette direct zu der Salzlösung fliessen. Die gelbe Farbe des Broms

verschwindet sofort. Sobald dieselbe bestehen bleibt, ist die Titration bezw. Oxydation auch beendet. Nun gebe man sofort einige ccm Jodkalilösung hinzu und titrire mit $^1/_{20}$ normal Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator zurück.

Analyse:

Angew. Menge:	Bromverbrauch:	$(PO_3H)''$	
$BaHPO_3$		gef.	ber.
1. 0,1080	0,07940	36,76 %	36,86 %
2. 0,1014	0,07491	36,93 %	

Auch diese Methode giebt also sehr gut stimmende Resultate; und da sie rascher auszuführen ist, wurde sie fast ausschliesslich zur Titration der verschiedenen Phosphite benutzt.

Ob man der Brom- oder der Jod-Methode den Vorzug geben will, hängt natürlich von dem Ermessen des Einzelnen ab. Der Vorteil der Jodmethode beruht in der längeren Haltbarkeit der Jodlösung und dem bequemeren Einstellen. Dagegen ist die Titration etwas zeitraubender, weil der Endpunkt langsamer und erst beim Erwärmen erreicht wird.

Die Brommethode führt rascher zum Ziel; nur muss man eben das Bromwasser öfters frisch darstellen und unmittelbar vor jeder Titration nochmals auf seinen Titer prüfen, obwohl die Bromabnahme nicht sehr beträchtlich ist. So hatte eine Bromlösung von ursprünglich 0,32 % Gehalt nach einigen Tagen nur 0,00045 g Brom pro 100 ccm der ursprünglichen Lösung verloren.

Will man, was ebenfalls bisweilen geschah, die phosphorige Säure als Phosphorsäure bezw. pyrophosphorsaures Magnesium bestimmen, so empfiehlt es sich ebenfalls, statt der von *Fresenius* empfohlenen rauchenden Salpetersäure, vielmehr Bromwasser zur Oxydation zu verwenden, da mit letzterem, wie durch Controllversuche festgestellt wurde, die Oxydation bedeutend rascher vor sich geht. Allerdings muss man vorher mit Natriumbicarbonat abgesättigt haben.

Analyse: 0,6338 g $BaHPO_3 + H_2O$ ergaben nach der Oxydation 0,2975 g $Mg_2P_2O_7$

daraus f. $BaHPO_3 + H_2O$	Gefunden:	Berechnet:
H_3PO_3	41,42 %	41,70 %

Die Leitfähigkeit der phosphorigen Säure bei verschiedenen Temperaturen wurde genau wie die entsprechenden Messungen der Phosphorsäure und unterphosphorigen Säure nach *Arrhenius*[1]) ausgeführt.

„Ich steckte das die Lösung enthaltende Gefäss in ein grosses mit Wasser gefülltes Bad, erhitzte dieses auf nahe 100° und liess die Temperatur durch Verminderung der Heizflamme langsam sinken. Dann wurden die Leitfähigkeiten bei bestimmten Temperaturen abgelesen".

Auch wurden die gefundenen Werte nochmals bei langsam steigender Temperatur mit einander verglichen, wobei ganz dieselben Zahlen erhalten wurden.

---

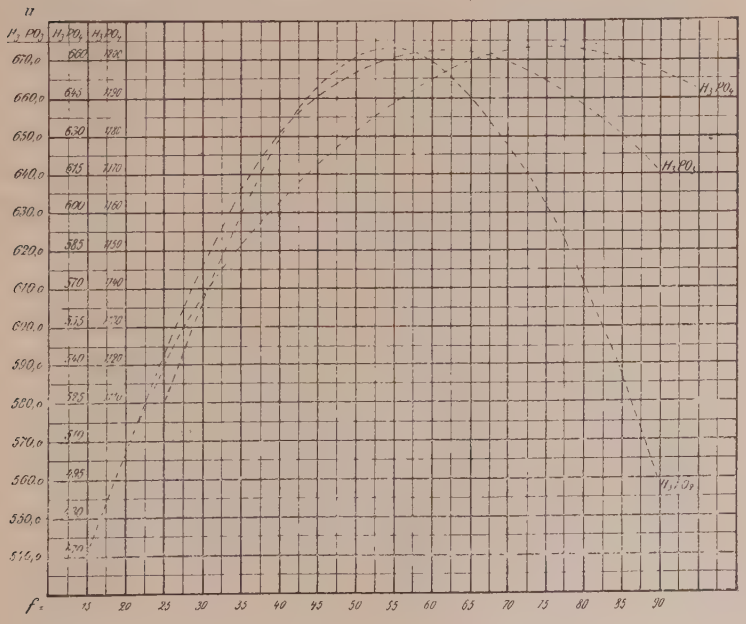
[1]) Zeitsch. f. phys. Chem. IV. 1889. Heft 1.

PO_3H_3 in Normallösung

τ	μ	τ	μ
15°	544.2	55°	670.8
20°	571.2	60°	673.2
25°	597.3	65°	673.2
30°	617.2	70°	670.7
35°	637.8	75°	667.0
40°	652.5	80°	659.4
45°	661.9	85°	651.2
50°	667.6	90°	641.8

Hiernach wächst also die Leitfähigkeit bis zu 60° anfangs rasch, dann langsamer, bleibt zwischen 60° und 65° fast constant, um dann, trotz erhöhter Temperatur, wieder zurück zu gehen.

Die beifolgende graphische Darstellung zeigt, wie die phosphorige Säure in dieser Hinsicht mitten zwischen der Phosphorsäure und der unterphosphorigen Säure steht:



Das Verhalten der wasserlöslichen Phosphite gegen Indicatoren entspricht, wie der Sicherheit halber nochmals geprüft wurde, den Litteraturangaben. Da dieselben aber nur qualitativ dahin lauten, dass Monometallphosphite durch Zusatz von Alkali bis zur Gelbfärbung von Methylorange, Dimetallphosphite analog bis zur Rotfärbung von Phenolphtaleïn dargestellt werden, so wurde auch quantitativ festgestellt, dass sich die phosphorige Säure gegen Methylorange ziemlich genau als einbasische, gegen Phenolphtaleïn aber als zweibasische Säure verhält.

So kann die Angabe genügen, dass sich reine Phosphorigsäurelösungen, je nach der Wahl des Indicators entweder mit 1 Mol. oder 2 Mol. reiner Natronlauge ziemlich scharf titriren lassen, und dass man den Vorgang auch wieder rückwärts leiten kann, also zuerst von rot (Phenolphtaleïn) auf farblos und dann, nach Zusatz von Methylorange, von gelb auf rosa titriren kann.

Dieses Verhalten der Alcaliphosphite wurde zur Bestimmung der im folgenden Capitel hergestellten Salze in ausgiebiger Weise benutzt.

Zur Nichtexistenz von Trimetallphosphiten.

Natriumsalze.

Nach *Zimmermann*[1]) sollte es möglich sein, unter besonderen Bedingungen ein Trinatriumphosphit zu erhalten. In Folge dessen wurden derartige Versuche wieder aufgenommen und noch

[1]) Berl. Ber. VII. 290.

bestätigt, was andere vorher auch schon gefunden hatten, dass eben nur Diphosphite existiren. Sowohl bei Wiederholung des Zimmermannschen Versuches als auch bei Reactionen von 3 Mol. (und auch noch mehr) Natrium in absolut alkoholischer Lösung auf eine alkoholische Phosphorigsäurelösung wurde — zufolge verschiedener quantitativer Versuche — als festes Salz stets nur Dinatriumphosphit erhalten, auch wenn dasselbe direkt abgepresst und ohne weiteres analysirt wurde:

Für Na_2HPO_3	Berechnet	Gefunden
Na	36,02 %	36,51 %

Ammoniumsalze.

Durch Einleiten von Ammoniak in alkoholische phosphorige Säure fiel nur das Diammonsalz nieder, das ziemlich leicht wieder etwas Ammoniak verliert:

Für $(NH_4)_2HPO_3$	Berechnet	Gefunden
NH_3	41,46 %	40,18 %

Auch von den Lithiumsalzen, von denen doch wegen der bekannten Eigenschaften des Trilithiumphosphates am ehesten noch ein Trilithiumphosphit existiren sollte, ist nur das Disalz erhältlich. Geht man zur Darstellung von Lithiumphosphiten vom Lithiumcarbonat aus, so erhält man stets stark carbonathaltige Salze. Deshalb wurde die phosphorige Säure sowohl in der Wärme als auch bei 0^0 mit viel überschüssiger Lithiumhydroxyd-Lösung versetzt; jedoch konnte niemals ein Trisalz erhalten werden. Bei 0^0 fiel meistens, auch bei ziemlicher Concentration überhaupt nichts aus, und

das in der Hitze gefällte Salz erwies sich als Dilithiumphosphit. Die Analyse des bei 120° getrockneten Lithiumsalzes ergab:

Für Li_2HPO_3	Berechnet	Gefunden
Li	14.89 %	14.50 %
HPO_3	85.11 %	84.91 %

Auch bei den Baryumsalzen war das Resultat stets ein negatives. Die in ähnlicher Weise bei verschiedenen Temperaturen mit Ueberschuss von Baryt ausgeführten Versuche führten stets nur zu Baryumphosphiten $BaHPO_3$; die zur Vermeidung von Zersetzung nicht ausgewaschenen, direct analysirten Fällungen zeigten einen Baryumgehalt der nur einige Zehntelprozente höher war, als der für obiges Salz berechnete.

Silberphosphite sind auch zufolge erneuter Versuche nicht in analysirbarem (trocknem) Zustande zu erhalten. Silbertriphosphit — kann im Gegensatz zum Silbertriarsenit — auch nicht vorübergehend nachgewiesen werden. Denn aus einer Lösung von 1 Mol. phosphoriger Säure in 3 Mol. Natron wird durch Silbernitrat sofort eine braune, sehr silberoxydreiche Fällung erhalten. Aus einer Lösung von Dimetallphosphit erhält man unter den gleichen Bedingungen zwar zuerst eine Fällung von rein weissem Silberphosphit, die sich aber (wie später ausführlicher behandelt werden wird) so rasch verändert, dass sie nicht isolirt werden kann. Sogar saures Silberphosphit lässt sich nicht unzersetzt isoliren. Eine Lösung von saurem Lithiumphosphit giebt bei 0° mit Silbernitrat einen rein weissen Niederschlag. Derselbe zersetzt sich aber beim

Abpressen auf Thon und beim Filtriren selbst unter 0^0 und unter einer braunen Glasglocke sehr rasch unter Bräunung.

Somit existiren zwar Mono- und Disilberphosphite, die von rein weisser Farbe und in Wasser fast unlöslich sind; sie zersetzen sich aber beim Versuch, sie zu isoliren.

Isomerieerscheinungen bei Dimetallphosphiten.

a) beim Baryumphosphit.

Da das „active" Barytsalz das gewöhnliche ist, so verfährt man zu seiner Darstellung am besten nach der Methode von *Kraut*[1]), nur dass man der Sicherheit halber die Fällungen bei 0^0 vornimmt.

Zu diesem Zweck wird die Säure unter gutem Kühlen mit Ammoniak versetzt, bis die Lösung noch ganz schwach sauer reagirt; dann wird mit einem Teil der berechneten Baryumchloridlösung event. vorhandene Phosphorsäure gefällt und im Filtrat durch weiteres Fällen das reine Baryumphosphit erhalten.

Will man jedoch zugleich auch das inactive Salz erhalten, so empfiehlt sich folgendes Verfahren: Eine etwa 25 %ige Lösung von phosphoriger Säure wird auf 0^0 abgekühlt und vorsichtig unter Kühlung mit einer concentrirten Barythydratlösung solange versetzt, bis eine Probe deutlich alcalisch gegen Phenolphtaleïn reagirt. Das hierbei ausgeschiedene Baryumphosphit ist das „active" Salz.

[1]) Annal. chem. 177. 274.

Man filtrire nun ab, wobei man auch die zur Aufnahme des Filtrates dienenden Gefässe kühle, da sich sonst der grösste Teil des Barytsalzes an der Wandung ansetzt und die ohnedies schon geringe Ausbeute noch verringert. Das ganz klare eiskalte Filtrat wird rasch über einer Flamme ohne Umrühren erhitzt, wobei die Ausscheidung gewöhnlich an der Oberfläche beginnt und beim Kochen die ganze Flüssigkeit milchig erfüllt. Das so ausgefallene Barytsalz ist das „inactive"; es wird abgesaugt, mit etwas heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute an inactivem Salz ist zwar bei dieser Darstellungsweise nur äusserst gering; jedoch schlugen alle anderen Versuche zur Darstellung dieses Salzes fehl. So z. B. erhält man aus einer heissen Ammonphosphitlösung durch Chlorbaryumlösung das inactive Salz nicht, sondern höchstens vielleicht ein Gemisch der beiden Modificationen.

Sehr schön lässt sich der Punkt resp. die Temperatur bei der sich das inactive Barytsalz abzuscheiden beginnt, durch Leitfähigkeit bestimmen.

Eine etwa $^1/_{30}$ norm. Baryumhydroxydlösung wurde auf 0^0 abgekühlt und dann mit crystallisirter phosphoriger Säure so lange versetzt, bis Phenolphtaleïn nur noch schwach gerötet wurde. Dann wurden die Leitfähigkeiten von 0^0 bis zu höheren Temperaturen bestimmt. Hierbei stiegen anfangs die Werte; gingen aber bei etwa 45^0 wieder zurück; zugleich hatte sich dann der Inhalt im Leitfähigkeitsgefäss stark getrübt.

$PO_3H_3 + Ba(OH)_2$ bei v_{30}.

t 0^0	3^0	10^0	18^0	34^0	45^0	50^0
μ 328,1	352	436.6	519.5	691	781 8	667.6

Beschreibung der beiden Baryumphosphite.

Das kalt gefällte, sogenannte „active“ Salz ist stets amorph, und lässt selbst unter dem Mikroscop keine Krystallform erkennen. Das heiss gefällte „inactive“ Salz ist dagegen deutlich krystallinisch, obgleich die Individuen so klein und undeutlich ausgebildet waren, dass keine krystallographische Bestimmung vorgenommen, sondern nur mit dem Mikroskop die Form rombischer Blättchen nachgewiesen werden konnte. Schon mit blossem Auge lässt sich an dem schwachen Glanz gegenüber dem glanzlosen activen Salz erkennen, dass hier kleine Kryställchen vorliegen. Das aktive Salz enthält 1 Mol. Wasser, das inactive ist wasserfrei; denn die Analysen der lufttrocknen Salze (Baryum als Sulfat gefällt, phosphorige Säure mit Bromwasser titrirt) ergaben folgende Resultate:

„Actives“ Baryumphosphit

Für $BaHPO_3 + H_2O$	Berechnet	Gefunden
	Ba = 58.29 %	1. 58.64 %
		2. 58.47 %
	PO_3H = 34.04 %	1. 33.90 %
		2. 34.16 %

„Inactives“ Baryumphosphit.

Für $BaHPO_3$	Berechnet	Gefunden
	Ba = 63.13 %	62.97 %
	PO_3H = 36.86 %	36.93 %

Das active Salz $BaHPO_3 + H_2O$ hält sein Wasser äusserst hartnäckig zurück. Es wird über Phosphorpentoxyd selbst nach monatelangem Trocknen noch nicht wasserfrei. (Für PO_3HBa ber. Ba = 63,13 % gef. 61.10 %). Beim Erhitzen auf 100° bleibt es völlig gewichtsconstant; erst über 200° verliert es langsam etwas weniger als ½ Mol. Wasser.

1. Wasserbestimmung: 0,8611 g verloren über 200° 0,0274 g.

Für $BaHPO_3 + H_2O$	Berechnet	Gefunden
	H_2O 7,65 %	3,18 %

2. Wasserbestimmung: 1,023 g verloren über 200° 0,0337 g.

Für $BaHPO_3 + H_2O$	Berechnet	Gefunden
	H_2O 7,65 %	3,29 %

Erhitzt man noch stärker, so wird zwar der Gewichtsverlust grösser, aber nur unter gleichzeitiger Bräunung, also Zersetzung.

Dagegen gelingt die Entwässerung ähnlich wie bei gewissen wasserhaltigen Cyanuraten (zufolge noch nicht publicirter Versuche) durch Erhitzen unter Wasser — wenigstens partiell. Denn nachdem das active Salz zwölf Stunden am Rückflusskühler unter Wasser erhitzt worden war, betrug der Baryumgehalt 61,8 %, lag also dem des wasserfreien Salzes (63,1 %) sehr viel näher als dem des wasserhaltigen (58,3 %).

Dieser Umwandlung geht wohl eine Lösung voran: das hydratische Salz löst sich und wird als anhydrisches wieder abgeschieden.

Dagegen war ein in der Siedehitze durch doppelte Umsetzung zwischen Ammonphosphit- und Baryumchloridlösung hergestelltes Baryumphosphit zu folge der Analyse im wesentlichen wasserhaltiges Salz.

Für $BaHPO_3 + H_2O$	Berechnet	Gefunden
Ba	58,3 %	59,8 %.

Löslichkeitsbestimmungen.

Wie bereits bei der Darstellung der Baryumphosphite angegeben wurde, hängt die Ausbeute an inactivem Salz lediglich von der Menge ab, die nach der Neutralisation von phosphoriger Säure mit Barytwasser, bei niederer Temperatur in Lösung gehalten wurde. Es war daher von Interesse, diese Menge auch quantitativ zu bestimmen.

Deshalb wurde in einem gewogenen Volum des kalten Filtrates von dem zuerst ausgefallenen activen Salz, die Menge des gelöst gebliebenen Baryts bestimmt. Aus verschiedenen Analysen ergab sich als Mittelwert, dass in je 100 g Flüssigkeit 1,82 g Baryumphosphit gelöst bleiben, die dann beim Kochen grösstenteils ausfallen; denn das Filtrat von dem bei 100^0 entstandenen Niederschlag giebt beim Abdampfen nur einen sehr geringen Rückstand.

Diese an sich geringe Löslichkeit erklärt natürlich auch die geringe Ausbeute an inactivem Salz. Trotzdem ist die Menge des so in Lösung gehaltenen Barytsalzes noch relativ gross, denn die

in üblicher Weise ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen mit den beiden festen Salzen ergaben eine mehr als siebenmal geringere Löslichkeit.

Actives und inactives Barytsalz wurden in grossem Ueberschuss zwei Tage lang mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durch die Schüttelmaschine in Stöpselflaschen geschüttelt; als dann wurde filtrirt und im Filtrate durch Titration mit Brom die Menge des gelösten Phosphites bestimmt. Daraus ergab sich:

In 100 g Wasser gelöst: 0,247 g inactives Salz.

In 100 g Wasser gelöst: 0,249 g actives Salz.

Beide Salze sind also gleich löslich — trotzdem sie auch in Lösung ihr verschiedenes Verhalten beibehalten. Ob der Umstand, dass bei der Sättigung von phosphoriger Säure mit Barytwasser eine mehr als siebenmal grössere Menge Salz gelöst bleibt, nur auf Uebersättigung zurückzuführen ist, muss dahin gestellt bleiben.

Leitfähigkeitsversuche ergaben wenig bemerkenswertes. Eine Leitfähigkeitsbestimmung der beiden Barytsalze wurde in Folge der geringen Löslichkeit nicht ausgeführt; dagegen wurden aequivalente Mengen derselben in $^1/_{20}$ normal Salzsäure gelöst, bei 25^0 geleitet, und ergaben fast dieselben Werte für die Systeme ($PO_3HBa + 2HCl$):

actives Barytsalz		inactives Barytsalz	
v	μ	v	μ
20	226,1	20	228,2
20	228,7	20	228,1

Das bedeutet, dass aus beiden Modificationen der Salze gleichviel phosphorige Säure in Freiheit gesetzt wird, dass also aus beiden eine gleichstarke, also wohl ein und dieselbe Säure hervorgeht.

Die Umsetzung zwischen festem Baryumphosphit und gelöstem Natriumsulfat erfolgt so träge, dass sie bei Anwendung berechneter Mengen kaum vollendet wird, dass also die Leitfähigkeit der aus den beiden verschiedenen Barytsalzen erhaltenen Lösungen der Natriumsalze nicht bestimmt werden konnte.

Verhalten der beiden Barytsalze gegen Silber- und Quecksilbersalze.

A. In fester Form

zeigen die beiden Barytsalze, auch in feinster Verteilung, stets folgende Verschiedenheiten:

Beim Uebergiessen

a) mit wässeriger Silbernitratlösung.

Actives Salz.	Inactives Salz
Sofort bräunlich, schon nach etwa einer Minute schwarz werdend.	Bleibt etwa eine Minute weiss, wird dann ganz allmählich erst grau, dann schwarz.

b) mit alkoholischer Silbernitratlösung.

Ziemlich rasch sich schwärzend, nach etwa zwei Minuten schwarz.	Bleibt einige Minuten vollständig weiss und wird dann sehr langsam schwarz.

c) mit Benzonitrillösung von Silbernitrat.

Wird schon nach wenigen Minuten missfarbig, dann langsam schwarz.	Bleibt 20 Minuten lang fast unverändert, wird dann ganz allmählich missfarbig.

d) mit wässeriger Sublimatlösung

reagiren beide Salze zu rasch, als dass man einen Unterschied constatiren könnte.

e) mit alkoholischer Sublimatlösung.

Schon nach einigen Minuten auf Zusatz von Ammoniaklösung missfarbig, grau werdend.	Nach derselben Zeit auf Zusatz von Ammoniak noch rein weiss bleibend.

B. In gelöster Form

Die gesättigten Lösungen der beiden Barytsalze, von gleicher Concentration bei 0^0 mit der gleichen Menge Silbernitrat versetzt, zeigen dieselben Verschiedenheiten:

Actives Salz.	Inactives Salz.
Zuerst rein weisse Fällung von Silberphosphit, die in der Flüssigkeit bei 0^0 etwa 1/2 Minute beständig ist, dann aber ziemlich rasch missfarbig, schliesslich schwarz wird.	Ebenfalls reine weisse Fällung, die aber in der Flüssigkeit ebenfalls bei 0^0 ca. 2 Minuten bestehen bleibt, dann sehr langsam die Farbe verändert, schliesslich aber natürlich auch schwarz wird.

Stellt man durch Umsetzung der Barytsalze mit Natriumsulfatlösung Natriumphosphitlösungen her, so bleiben die Unterschiede gegen Silbernitrat be-

stehen: Die Natriumsalzlösung aus activem Barytsalz reducirt entsprechend rascher, als die Lösung aus inactivem Salz.

Quantitative Vergleichsbestimmungen des Reductionsvermögens beider Salze liessen sich am besten durch die Einwirkung von Silbernitrat in alkoholischer und speciell in methylalkoholischer Lösung auf die festen Barytsalze vornehmen, da nur unter diesen Bedingungen die Reduktion so langsam verläuft, dass sie bis zu einem gewissen Grad quantitativ zu verfolgen ist. Die schon qualitativ sichtlich verschiedene Reactionsgeschwindigkeit beider Salze tritt hierbei noch evidenter zu Tage. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass das active Salz wasserhaltig angewandt wurde.

Gleichmolekulare Mengen der beiden Barytsalze, nämlich 0.3180 gr wasserfreies inaktives und 0.3443 gr wasserhaltiges aktives Salz wurden mit 35 ccm einer methylalkoholischen Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt versetzt und eine Stunde in der Schüttelmaschine geschüttelt. Alsdann war das active Salz schon ganz schwarz geworden, während das inactive erst anfing lichtbraun zu werden. Nachdem die Flüssigkeiten zum Absitzen bei Seite gestellt worden waren, wurde der noch vorhandene Silbergehalt in einem bestimmten Volumen der überstehenden Lösung durch Titration mit Rhodanammonium bestimmt.

Actives Salz.

Anfangsgehalt an Silbernitrat	0,2882	gr
Endgehalt „ „	0,1942	„
Verbrauch	26,4	%

Inactives Salz.

Anfangsgehalt an Silbernitrat 0,2882 gr
Endgehalt „ „ 0,2780 „
Verbrauch 3,21 %.

Derselbe Versuch wurde nochmals mit gleichmolekularen Mengen und zwar mit 0,4225 gr inactivem wasserfreien und 0,4575 gr activem wasserhaltigen Salz und mit je 100 ccm einer methylalkoholischen Silbernitratlösung ganz analog ausgeführt, aber nach bestimmten Zeiten in aliquoten Volumtheilen die noch vorhandene Menge an gelöstem Silber bestimmt.

Anfänglicher Silbernitratgehalt 0,8234 gr.

Zeit	Actives Salz. Verbrauch an Silbernitrat	Inactives Salz. Verbrauch an Silbernitrat
1½ Stunden	0,1615 = 19,61 %	0,0184 = 2,23 %
5 „	0,3215 = 39,04 %	
7 „	0,3502 = 42,53 %	
24 „	0,4002 = 48,60 %	0,0310 = 3,76 %
48 „	0,4324 = 52,52 %	0,1168 = 14,20 %.

Die quantitative Untersuchung eines solchen Rückstandes aus dem activen Salze ergab:

Ag 39,1 %
Ba 29,9 %
PO_4 9,8 %
HPO_3 26,2 %
101,0 %.

Die obigen Bestimmungen zeigen eigentlich nur, dass das feste active wasserhaltige Barytsalz sich sehr viel vollständiger als das inactive in das Silbersalz verwandelt und, was im Zusammenhang damit stehen könnte, stärker reducirend wirkt.

Doch wird durch folgende quantitative Versuche über die Oxydationsgeschwindigkeit der beiden Barytsalze, die grössere Activität des kalt gefällten Salzes evident bewiesen.

Hierbei wurde an Stelle des bisher verwandten Silbernitrates, um allfällige sekundäre Wirkungen von freiwerdender Salpetersäure oder deren Zersetzungsprodukte zu vermeiden, Silberacetat verwandt, aus dem höchstens die schwache, also wohl kaum wirksame Essigsäure entstehen konnte.

Gleichmolekulare Mengen der beiden Barytsalze (0,1000 gr wasserfreies inaktives und 0,1080 gr wasserhaltiges aktives Salz) wurden in je 150 ccm Wasser gelöst und bei 0^0 gleichzeitig mit je 20 ccm einer gesättigten Silberacetatlösung versetzt. Als nach 10 Minuten bei 0^0 der Unterschied der beiden gefällten Silbersalze wieder sehr sichtbar zu Tage getreten war, wurde deren weitere Selbstzersetzung durch Zusatz gleicher Mengen ganz verdünnter Salzsäure unterbrochen, wodurch das gesammte Silber in Chlorsilber übergeführt und die noch vorhandene phosphorige Säure sammt der durch Oxydation gebildeten Phosphorsäure gelöst wurde. In beiden auch ferner völlig gleich behandelten Filtraten vom Chlorsilber wurde die noch unveränderte phosphorige Säure durch Titration mit Brom bestimmt und daraus berechnet für die betr. Lösungen:

1. Aus activem Salz: unveränderte HPO_3 0,03005 gr = 27,83 %.

2. Aus inactivem Salz: unveränderte HPO_3 0,03483 gr = 34,83 %.

Somit waren von dem „activen" Salz 6,21 %, von dem „inactiven" unter denselben Bedingungen nur 2,03 % in Phosphat verwandelt worden.

Die Bestimmung der durch die beiden Barytsalze in gleicher Zeit ausgeschiedenen Silbermenge war in wässriger Lösung deshalb nicht so gut ausführbar, weil die Zersetzung der gebildeten Silberphosphite, wie schon früher erwähnt, ziemlich rasch erfolgt, so dass die Versuchsfehler bei zwei gleichzeitig nebeneinander zu bestimmenden Reactionen doch zu gross geworden wären.

Am besten eignete sich für diesen Versuch das Verhalten der Barytsalze gegen eine Lösung von Silbernitrat in Benzonitril, auf welche auch das active Salz viel langsamer einwirkt, als auf eine alkoholische oder gar wässrige Silbernitratlösung.

Je 0,1080 gr actives und 0,1000 gr inactives Barytsalz wurden in zwei Glascylindern bei 0° mit je 10 ccm einer 6 %igen Lösung von Silbernitrat in Benzonitril übergossen, vorsichtig eine Stunde lang mit der Turbine verrührt, dann noch eine Stunde bei 0° zum Absetzen ruhig stehen gelassen, möglichst rasch auf einer Saugplatte abgesaugt, mit Aether und Alcohol nachgewaschen, und schliesslich etwa noch vorhandenes Silbernitrat durch kurzes Behandeln erst mit ganz verdünnter Salzsäure und dann mit Ammoniak beseitigt.

Obgleich nun das inactive, wasserfreie Salz vorher befeuchtet worden war — um dadurch den Wassergehalt des mit 1 Mol. Wasser krystallisirenden activen Salzes soweit als möglich zu compensiren, so konnte man doch nur auf dem der activen Lösung zugehörigen Filter eine deutlich schwarze Schicht von metallischem Silber wahrnehmen, während auf dem Filter des inactiven Salzes kaum ein Anflug zu beobachten war. Durch Behandlung mit Salpetersäure und Titriren des Filtrates ergab sich, dass das active Salz 0,00551 Silber reducirt hatte, während die aus dem inactiven Salz gebildete Silbermenge so gering war, dass sie nur gerade noch qualitativ durch Trübung mit Natriumchloridlösung nachzuweisen war.

Endlich ergab sich auch durch Leitfähigkeitsbestimmungen, dass die beiden Modificationen verschieden rasch reduciren, und zwar auf folgende Weise:

Gleichmolekulare Mengen der beiden Barytsalze (0,0678 gr wasserfreies inactives und 0,0734 gr wasserhaltiges actives Salz) wurden mit je der äquivalenten Menge (0,0444 gr) Natriumsulfat von $v = 64$ direkt im Leitfähigkeitsgefäss 2 1/2 Stunden digerirt auf 0^0 abgekühlt und mit je 10 ccm einer äquivalenten Silbernitratlösung (0,1062 gr Silbernitrat auf 10 ccm Wasser) ebenfalls bei 0^0 versetzt und ohne Verzug gemessen. Die von Minute zu Minute abgelesenen Werte zeigten einen deutlich verschiedenen Verlauf und ergaben für das active Salz schon nach 5 Minuten, für das inactive erst nach

10 Minuten einen, innerhalb einiger weiteren Minuten constant bleibenden Wert bei 0°.

Actives Salz		Inactives Salz	
Zeit (Minuten)	λ	Zeit	λ
0	174,0	0	174,0
1	171,1	1	172,5
2	168,7	2	171,1
3	166,2	3	169,4
4	165,1	4	168,1
5	164,7	5	166,0
10	164,7	10	163,0

Beide Salze bilden also gleichartig Silbersalz, zufolge der gleichen Anfangswerte; dann aber erfährt das active Silbersalz einen gewissen Zersetzungsgrad bereits nach 5 Minuten, den das inactive Silbersalz erst nach etwa 10 Minuten erreicht.

Umlagerungsversuche.

Die Umlagerung des activen Barytsalzes in das inactive gelingt direct, d. i. in fester Form nicht.

Beide Salze wurden zunächst im Thermostaten allmählich bis fast auf 300° erhitzt, wobei sie beide noch rein weiss blieben. Von je 10° zu 10° wurden kleine Proben herausgenommen und durch Zusatz von Silbernitratlösung auf ihr Verhalten geprüft. Hierbei hatten die Salze, selbst nach längerem Verweilen bei dieser hohen Temperatur, ihr Verhalten auch nicht einmal graduell geändert; das active war genau so activ, das inactive ebenso inactiv geblieben. Beide Salze zersetzten sich erst bei sehr starkem Erhitzen im Reagenzrohr unter Bräunung, anscheinend gleichartig.

Auch nach zwölfstündigem Erhitzen von je zwei Grammen beider Salze mit 10 ccm Wasser im Bombenrohr auf 120° wurden beide unverändert zurückerhalten.

Die Umwandlung gelingt nur indirect, d. i. nach vorheriger Ueberführung in freie phosphorige Säure. Wenn man nämlich beide Salze zuerst mit der berechneten Menge Schwefelsäure und dann bei 0° wieder mit der berechneten Menge Barytwasser versetzt und vom Baryumsulfat abfiltrirt, so hat man jetzt in beiden Lösungen „actives" Salz, denn die aus beiden Lösungen gefällten Silbersalze reduciren rascher als die Vergleichslösung aus inactivem Salz.

Erwärmt man die Lösungen, so findet aus beiden gleichartig wieder eine Ausscheidung von inactivem Salz statt.

Löst man ferner actives und inactives Salz in Essigsäure, versetzt bei 0° mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, so ist das direct aus beiden Lösungen ausgefallene Salz activ; filtrirt man aber bei 0° und erwärmt die Filtrate, so fällt aus beiden das inactive Salz aus.

Diese Umwandlungen sind auch deshalb bemerkenswert, weil danach die verschiedene Reduktionsgeschwindigkeit schwerlich durch kleine Mengen eines unauffindbaren Katalysators verursacht sein kann: denn wenn eine solche Verunreinigung z. B. in dem activen Salz, nicht aber in dem inactiven Salz vorhanden wäre, so könnte dieselbe doch beim blossen successiven Behandeln mit Schwefelsäure und Barytwasser nicht von dem inaktiven Salze aufgenommen werden; was der Fall sein müsste, da

hierbei ja unter gewissen Bedingungen das inactive Salz wieder activirt wird.

Eine eigentümliche Erscheinung wurde anlässlich von Leitfähigkeitsbestimmungen beobachtet. Eine Lösung von Natriumsulfat und inactivem Baryumphosphit, welche bei 0^0 durch Leitfähigkeitsbeobachtungen auf ihre Constanz geprüft werden sollte, reducirte, als sie mit einer Silbernitratlösung bei 0^0 versetzt wurde, überraschender Weise sofort sehr stark: sie war also activ geworden.

Nochmals in gleicher Weise angestellte Versuche ergaben, dass in der That durch Einwirkung des Wechselstromes auch nach kurzer Zeit aus einer inactiven Salzlösung eine active wird. Zur Vermeidung von Täuschungen wurde stets die geleitete Lösung mit der ursprünglichen verglichen; stets wirkte sie bedeutend stärker reducirend als vor dem Durchgang des Stromes. Die Activität solcher Lösungen konnte weder durch Erhitzen und Wiederabkühlen, noch durch tagelanges Stehen wieder zerstört werden. Somit konnte die Aktivität weder durch Ozon, noch da auch die Probe mit Chromsäure negativ ausfiel, durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgebracht worden sein.

Ein zur Controlle ausgeführter Versuch mit einer ähnlich reducirenden Lösung, nämlich mit Natriumformiat, ergab selbst nach 10 Minuten langem Durchleiten des Stromes keine Veränderung der Reduktionsgeschwindigkeit, was doch der Fall sein müsste, wenn ein durch Elektrolyse entstandener Katalysator die Ursache der Activität wäre.

Calciumphosphite.

Ganz ähnliche Verschiedenheiten, wie bei den Barytsalzen, zeigen sich auch bei den Calciumsalzen.

Die Versuche konnten aber bei den letzteren deshalb nicht so eingehend angestellt werden, weil die Ausbeute an inactivem Calciumsalz weit geringer als die an inactivem Barytsalz ist. Doch genügten die gewonnenen Mengen vollständig, um festzustellen, dass unter gleichen Bedingungen dieselbe eigentümliche Verschiedenheit hinsichtlich des Verhaltens gegen Silbernitrat auftritt. Auch hier ist das in der Kälte gefällte Calciumsalz amorph, das in der Hitze gefällte krystallinisch; auch hier ist das erstere Salz activ, das letztere inactiv; denn dieses reducirt Silbernitrat bedeutend langsamer als jenes.

Die Darstellung des activen Salzes geschah in der bei dem betr. Barytsalz angegebenen Weise. Das inactive Salz dagegen konnte bei der geringen Löslichkeit des Calciumhydroxydes nicht auf die analoge Weise dargestellt werden. Nur durch vorsichtiges Eintragen von Kalkmilch in gut gekühlte phosphorige Säure bis zur schwach alcalischen Reaction, Abfiltriren und rasches Erhitzen des Filtrates konnten geringe Mengen dieses Salzes erhalten werden.

Andere Methoden zur Darstellung desselben hatten keinen Erfolg.

Lithiumphosphite.

Eine scharfe Trennung des Dilithiumphosphits PO_3HLi_2 in ein actives und ein inactives Salz ist, wie bereits oben erwähnt, nicht möglich. Es lässt

sich nur noch gerade ein kleiner Unterschied je nach der Darstellungsart nachweisen. Erschwert wird die Trennung in zwei Modificationen dadurch, dass sich das Lithiumphosphit bei niederer Temperatur so reichlich löst, dass sich beim Sättigen der Säure mit Lithiumhydroxyd überhaupt nichts ausscheidet; erst beim Erhitzen wird ein reichlicher Niederschlag erzeugt, der aber dann jedenfalls nur eine Mischung der zwei Modificationen darstellen könnte. Dasselbe Verhalten zeigt sich auch, wenn man höchst concencentrirte Lithiumacetatlösung mit concentrirter Ammonphosphitlösung versetzt; bei 0^0 bleiben die Mischungen vollständig klar und erst beim Erwärmen fällt ein Krystallbrei aus.

Neutrales Lithiumphosphit Li_2HPO_3 scheint überhaupt noch nicht dargestellt zu sein, da in der Litteratur nur Angaben über das saure Lithiumphosphit LiH_2PO_3 zu finden sind.

1. $Li_2HPO_3 + H_2O$. Das durch Verdunsten einer Lösung von 1 Mol. phosphoriger Säure und 2 Mol. Lithiumhydroxyd im Exsiccator unter sorgfältigem Abschluss von Kohlensäure erhaltene Lithiumphosphit stellt silberglänzende, quadratisch aussehende weisse Schüppchen dar. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das etwas über 100^0 weggeht.

0,8581 gr exsiccatortrocknes Salz verloren bei 120^0 0,1366 gr

0,0970 gr verbrauchten 0,1381 gr Brom.

Berechnet für $Li_2HPO_3 + H_2O$:		gefunden
H_2O	16,07 %	15,92 %
HPO_3	71,42 %	71,18 %.

2. $Li_2HPO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Das durch Erhitzen der concentrirten wässrigen Lösung gefällte, ebenfalls im Exsiccator getrocknete Salz enthält nur noch $^1/_2$ Mol. Wasser.

1,051 gr exsiccatortrocknes heiss gefälltes Salz verloren bei 120° 0,09370 gr.

0,0550 gr verbrauchten 0,0852 Brom.

Berechnet für $Li_2HPO_3 + {}^1/_2 H_2O$:		gefunden
H_2O	8,73 %	8,92 %
HPO_3	77,66 %	77,45 %.

Die alkalisch reagirende Lösung dieses neutralen Lithiumphosphites zieht sehr begierig aus der Luft Kohlensäure an. Lässt man z. B. eine concentrirte Lösung dieses Salzes nicht fest verschlossen einige Zeit stehen, so scheiden sich beim Eindampfen am Rande Krusten von fast reinem Lithiumcarbonat ab, während die anfangs alkalisch reagirende Lösung jetzt eine sogenannte „amphotere" Reaction zeigt; sie färbt sowohl rotes Lakmuspapier blau, wie auch blaues Lakmuspapier rot, genau wie die des Dinatriumphosphates, wenn man etwas Kohlensäure einleitet. Dampft man nun weiter ein und entfernt die ausgeschiedenen Krystalle von Zeit zu Zeit, so erhält man zuletzt ein sauer reagirendes Salz, das zufolge einer Säurebestimmung ein Gemisch von neutralem und saurem Lithiumphosphit war.

Natriumphosphite

sind, obgleich auf die mannigfaltigsten Weisen dargestellt, stets identisch. Nur die doppelte Umsetzung zwischen den beiden Barytsalzen und Natriumsulfat in wässriger Lösung liefert, wie bereits oben be-

handelt, zwei Lösungen, die sich ebenso verschieden verhalten, wie die Barytsalze.

Rubidiumphosphit,

durch Zusammenbringen von 2 Mol. Rubidiumhydroxyd und einem Mol. phosphoriger Säure dargestellt, verhält sich gegen Silbernitrat ebenfalls stets gleichartig. Ueber Phosphorpentoxyd getrocknet, erhält man sehr kleine, zu sternförmigen Bündeln gruppirte Prismen, die an der Luft sehr rasch zerfielen.

Thalliumphosphit

durch Sättigung von phosphoriger Säure mit Thallohydroxyd gewonnen, zeigte keine Verschiedenheit gegenüber Silbernitrat, gleichviel ob es durch Eindunsten bei 0° oder durch Eindampfen auf dem Wasserbad erhalten worden war. Das Thalliumsalz bildet schön ausgebildete sechsseitige Prismen und enthält niemals Krystallwasser; denn die lufttrocknen Salze verloren beim Erhitzen bis etwas über 100° nichts an Gewicht.

Mercuriphosphite.

Bringt man eine Mercurichloridlösung mit phosphoriger Säure zusammen, so bleibt die Mischung bekanntlich kurze Zeit klar, und scheidet bald darauf Calomel ab.

Versetzt man dagegen Sauerstoffsalze, wie Mercurinitrat oder Mercuriacetat mit phosphoriger Säure oder mit Phosphiten, so scheidet sich sofort Mercuriphosphit aus. Die phosphorige Säure reducirt also nicht alle Mercurisalze zu Mercurosalzen, d. i. nicht

Mercuri-Jonen zu Mercuro-Jonen, sondern speciell nur das fast undissociirt gelöste Mercurichlorid zu Mercurochlorid; ein Vorgang, der durch die Schwerlöslichkeit des letzteren noch begünstigt werden dürfte.

Aehnlich dem Verhalten der Silberphosphite ist das der Mercurisalze. Denn das in obiger Weise aus saurer Lösung gefällte Salz ist bedeutend beständiger, als das aus den Lösungen der schwach alkalisch reagirenden Dimetallphosphite erhaltene. So ist die Fällung von Mercuriacetat durch freie phosphorige Säure, oder durch das sauer reagirende Mononatriumphosphit sehr beständig; dagegen das aus Neutralsalz erhaltene Quecksilbersalz zwar zunächst auch von rein weisser Farbe, aber so veränderlich, dass es sich schon während des Filtrirens unter Zersetzung schwärzt. Bemerkenswert ist, dass auch aus sauren Lösungen stets das neutrale Mercuriphosphit gefällt wird, dass also ein saures Salz anscheinend nicht besteht.

Ein Quecksilberphosphit von gleicher Zusammensetzung und gleichem Aussehen entsteht auch, wenn man frischgefälltes Quecksilberoxyd mit phosphoriger Säure bei niederer Temperatur digerirt, wobei die gelbe Farbe des Oxydes sofort verschwindet und sich weisses Quecksilberphosphit abscheidet, das durch Auswaschen von etwa überschüssiger Säure befreit wird. Auch dieses Präparat ist lange Zeit unverändert haltbar, lässt sich also gut im Exsiccator trocknen (am besten auf Thonplatten) und analysiren. Die bekannte grössere Indifferenz des roten Quecksilberoxyds zeigt sich auch hier; dasselbe wirkt fast nicht auf phosphorige Säure ein.

Die Analyse (Quecksilbestimmung als Sulfid und Titration der phosphorigen Säure durch Brom im Filtrat des mit Natriumcarbonat digerirten Quecksilberphosphites) ergab für alle diese Salze dieselbe Formel $HgHPO_3$. Dieselbe verlangt

71,43 % Hg und 28,57 % PO_3H.

1. Salz aus $Hg(NO_3)_2 + PO_3H_3$

0,5830 gr gaben 0,4821 gr HgS = 71,25 % Hg
0,2011 gr verbr. 0,11418 gr Brom = 28,39 % PO_3H.

2. Salz aus $Hg(C_2H_3O_2)_2 + PO_3H_3$

0,4351 gr gaben 0,3599 gr HgS = 71,29 % Hg
0,1631 gr verbr. 0,09259 gr Brom = 28,38 % PO_3H.

3. Salz aus $Hg(C_2H_3O_2)_2 + NaH_2PO_3$

0,2570 gr gaben 0,2127 gr HgS = 71,32 % Hg
0,1000 gr verbr. 0,0568 gr Brom = 28,40 % PO_3H.

4. Salz aus $HgO + PO_3H_3$

0,2597 gr gaben 0,2154 gr HgS = 71,51 % Hg
0,1895 gr verbr. 0,10768 gr Brom = 28,41 % PO_3H.

Eine Verschiedenheit des aus Quecksilberacetat hergestellten Phosphites gegenüber den anderen Phosphiten zeigt sich im Verhalten zu Alkalien.

Eine wässrige Suspension des aus Mercuriacetat und phosphoriger Säure hergestellten Salzes giebt mit Natronlauge sofort eine schwarze Fällung bezw. Suspension von metallischem Quecksilber, während hierdurch die anderen Phosphite zunächst deutlich gelbrotes Quecksilberoxyd liefern. Letzteres ist jedoch gegenüber der Lösung des entstandenen Natriumphosphits nur einige Sekunden beständig

und wird unter vorübergehender Braunfärbung rasch in schwarzes metallisches Quecksilber verwandelt. Etwas länger beständig ist das rote Oxyd gegenüber der Lösung bei 0^0; jedoch beginnt auch hierbei schon nach etwa einer Minute die Zersetzung. Dieselben Unterschiede treten auch auf, wenn man die Zersetzung in Methylalkohol mit Natriummethylat vornimmt.

Quantitativ liessen sich jedoch diese Vorgänge leider nicht verfolgen, da sich das zuerst ausgeschiedene gelbrote Oxyd doch zu rasch zu schwarzem Metall reducirt.

Die übrigen üblichen Reagenzien liessen dagegen keine Verschiedenheit erkennen. Beide Salze werden von Cyankaliumlösung und Ammoniak gleichmässig rasch unter Schwärzung zersetzt; der in letzterem Fall entstehende Niederschlag enthielt ausser metallischem Quecksilber Phosphorige Säure und eine Quecksilberamidverbindung, die nicht weiter untersucht wurde.

Dagegen wurde genauer verfolgt die Zersetzung der Quecksilberphosphite beim Erwärmen mit Wasser. Auch hier verhalten sich die gegen Alkalien verschieden reagirenden Salze gleichartig. Erwärmt man dieselben mit Wasser vorsichtig bis auf etwa 50^0, so verwandelt sich ziemlich plötzlich die rein weisse Farbe in eine gelbliche; zu gleicher Zeit hat das Wasser saure Reaction angenommen. Unterbricht man das Erwärmen in diesem Augenblick, so enthält das Wasser, zufolge qualitativer Prüfung fast reine phosphorige Säure und nur Spuren von Quecksilber.

Zur quantitativen Verfolgung dieses Vorganges wurde die Menge der in Lösung gegangenen phosphorigen Säure durch Titration mit Brom und die des Quecksilbers in dem vorher abfiltrirten Rückstand bestimmt. Hieraus ergab sich, dass in der That fast die Hälfte der phosphorigen Säure frei wird und ein basisches Salz $HgO,HgHPO_3$ zurückbleibt:

$$2HgHPO_3 + H_2O = HgO,HgHPO_3 + H_3PO_3.$$

Die in wässrige Lösung gegangene Säure wurde quantitativ mit Brom oxydirt:

0,7541 gr des ursprünglichen Salzes gaben 0,1002 gr PO_3H = 13,29 %

nach obiger Gleichung berechnet: gelöste phosphorige Säure als PO_3H = 14,28 %.

Dass der Fehlbetrag darauf zurückzuführen ist, dass doch etwas Phosphorsäure gebildet ist, wird unten nachgewiesen werden.

Die Analyse des rückständigen unlöslichen Salzes ergab:

0,2311 gr Salz gaben 0,03662 gr PO_3H
0,3694 „ „ „ 0,3444 gr HgS.

Für Hg_2HPO_4:	Gefunden:	Berechnet:
Hg	80,38 %	80,64 %
PO_3H	15,85 %	16,13 %.

Dass das Salz wirklich basisches Mercuriphosphit $HgO,HgHPO_3$ und nicht das isomere sekundäre Mercurophosphat $(Hg_2)''HPO_4$ ist, geht daraus hervor, dass ihm durch Digestion mit Sodalösung Natriumphosphit und nicht Phosphat entzogen wird, und zwar fast quantitativ.

Hierbei wurde so verfahren, dass gewogene Mengen des direct gefällten neutralen Quecksilberphosphites in der oben beschriebenen Weise bis zum Eintritt der Zersetzung erwärmt wurden; alsdann wurde die im Filtrat befindliche phosphorige Säure direct, die im Rückstand befindliche, nach Digeriren mit Soda, durch Brom titrirt. Alsdann wurde gefunden:

1. 0,2823 gr PO_3HgH spaltete durch Erwärmen ab PO_3H 0,03769 gr = 13,35 %.

Das rückständige Salz spaltete durch Sodalösung ab PO_3H 0,03972 gr = 14,07 %.

2. 0,1961 gr PO_3HgH spaltete durch Erwärmen ab PO_3H 0,02585 gr = 13,18 %.

Das rückständige Salz spaltete durch Sodalösung ab PO_3H 0,02787 gr = 14,21 %.

Die Addition beider Werte für PO_3H ergiebt allerdings etwa 1 % phosphorige Säure weniger als im ursprünglichen nicht mit Wasser erwärmten Salz $HgHPO_3$ enthalten ist:

Ber. für $HgHPO_3$: PO_3H = 28,57 %

Gefunden: 1. 27,42 % 2. 27,39 %.

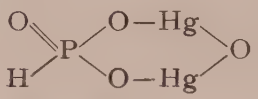
Diese Differenz ist jedoch darauf zurückzuführen, dass sich beim Erwärmen mit Wasser doch etwas phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt, die dann natürlich mit Brom nicht mehr zu titriren war.

Bestimmte man nämlich die durch Erwärmen abgespaltene Säure und die durch Natriumcarbonat aus dem Rückstand abgeschiedene Säure zusammen, nach der Oxydation mit Brom, gewichtsanalytisch

als Magnesiumpyrophosphat, so ergab sich der Gehalt auf HPO_3 umgerechnet:

Für $HgHPO_3$ berechnet:	gefunden:
HPO_3 28,57 %	28,38 %

Damit ist die Formel



für dieses Quecksilbersalz erwiesen. Zum Schluss sei nur noch erwähnt, dass es sich auch entsprechend seiner Natur als basisches Mercuriphosphit durch Essigsäure wieder in zurückbleibendes neutrales Phosphit verwandelt, während Mercuriacetat in Lösung geht.

II.

Ueber das Verhalten von Natriumsulfat in wässriger Lösung.

In *Wyrouboff*'s „Untersuchungen über die Lösungen“[1]) wird gegen die moderne Lösungstheorie unter anderem vor allem die Beobachtung angeführt, dass sich konzentrierte wässerige Lösungen von Natriumsulfat, je nachdem sie aus gewöhnlichem wasserfreien Glaubersalz oder aus geschmolzenem Thenardit (beide Na_2SO_4) bereitet seien, verschieden verhalten sollte: Aus ersteren werde, unter übrigens gleichen Bedingungen, unmittelbar nach der Lösung durch Alkohol das gewöhnliche wasserhaltige Glaubersalz, aus letzteren dagegen wasserfreier Thenardit ausgefällt. Diese höchst merkwürdige Thatsache wäre für die Theorie der Lösungen von geradezu fundamentaler Bedeutung; denn aus ihr würde zu schliessen sein — wie dies auch von

[1]) Bull. Soc. Chim. 1901, 105—130.

Wyrouboff geschieht —, dass in konzentrierten wässerigen Lösungen des Thenardits, vielleicht infolge von Uebersättigungserscheinungen, dieses wasserfreie Salz als solches — oder wenigstens in einem von der Lösung des Glaubersalzes verschiedenen Zustand — enthalten sei.

Ich habe deshalb diese Versuche von *Wyrouboff* durch Herrn *Lendle* einer genauen Nachprüfung unterziehen lassen. Zunächst wurde die Möglichkeit, welche *Ostwald* in seinem Referat[1]) über *Wyrouboff*'s Arbeit zur Erklärung des sonderbaren Phänomens heranzieht, wonach „im vorliegenden Falle festzustellen wäre, ob es sich nicht um die Mitwirkung der sehr verbreiteten Keime des Glaubersalzes handelt", dadurch deprüft, dass den nach *Wyrouboff*'s Vorschrift dargestellten Lösungen abwechselnd Thenardit- oder Glaubersalzkrystalle vor der Fällung durch Alkohol eingeimpft wurden: allein beide Lösungen verhielten sich hierbei ganz gleich; also kann die angebliche Verschiedenheit nicht auf dem Vorhandensein oder Fehlen von Keimen beruhen.

Allein die Erklärung dieses Phänomens hat sich weit einfacher erledigt: Die Angaben *Wyrouboff*'s beruhen auf einer Täuschung; seine Beobachtungen sind, jedenfalls deshalb, weil keine Analysen und keine genauen Temperaturmessungen ausgeführt wurden, unrichtig.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 626 (1901).

Wyrouboff beschreibt seine Versuche folgendermassen:

„J'ai fait des solutions, que j'appellerai A et B à 20% à la température ambiante 25°. La première avec le sulfat anhydre ordinaire α, et la seconde avec le sulfat fondu γ, et je les ai précipitées immédiatement par leur volume d'alcool".

Zum Verständnis der Bezeichnungen α und λ sei angeführt, dass *Wyrouboff* vier verschiedene Thenardite unterscheidet:

α Thenardit; aus bei gew. Temperatur entwässertem Glaubersalz.
β Thenardit; bei 180° entwässert; klinorhombisch.
γ Thenardit; bei 500° geschmolzen; orthorombisch.
δ Thenardit; nur über 500° beständig; hexagonal.

Bei der Fällung mit Alkohol soll Lösung A aus α-Salz Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$) liefern, das leicht an seiner Form und an seiner Verwitterung zu erkennen sei, während Lösung B aus γ-Salz stark doppeltbrechende Krystalle von Thenardit (Na_2SO_4) geben soll[1]).

Es werden jedoch nur diese rein physikalischen Unterschiede angegeben, bei denen man sehr leicht einer Täuschung zum Opfer fallen kann, zumal das gewöhnliche monokline Glaubersalz auch doppelbrechend ist. Die optischen Erscheinungen können also nicht massgebend sein; zu entscheiden ist hier

---

[1]) „Le précipité de la solutionen A ne renferme que de l'hydrate à 10 H_2O, facilement reconnaissable à sa forme et à son efflorescence; celui de la solution B ne renferme que les cristaux très biréfringents de la thenardite". Wyrouboff.

allein durch die Analyse, unter genauem Einhalten gleicher Bedingungen (Temperaturen) ob und inwieweit eine Wasseraufnahme stattgefunden hat.

Bei Wiederholung obiger Versuche wurden sowohl aus gewöhnlichem, durch Verwitterung von Glaubersalz erhaltenem, als auch aus geschmolzenenem, wasserfreiem Glaubersalz (also sogen. γ-Salz) bei 25° möglichst rasch 20%ige wässerige Lösungen bereitet, und diese sofort mit dem gleichen Volum Alkohol gefällt. Der Alkohol wurde hierbei teils auf einmal unter gutem Umrühren oder Umschwenken zugegeben, teils aber auch vorsichtig aufgeschichtet und dann erst durch Umschütteln gemischt.

Hierbei schieden sich zwar die Salze der beiden Lösungen meist äusserlich etwas verschieden aus, namentlich hinsichtlich der Grösse ihrer Krystalle, was, wie gefunden wurde, nur durch Temperaturunterschiede bei der Fällung bedingt war, — jedoch, was allein wesentlich ist, die Lösungen aus α- und γ-Natatriumsulfat verhielten sich nicht verschieden.

Die ausgefallenen Salze wurden dann möglichst rasch, teils auf einem Saugplattenfilter, teils auf einer Thonplatte abgesaugt, teils endlich auch unter der Filterpresse abgepresst; sodann wurde das Wasser durch Gewichtsverlust bestimmt. Der Wassergehalt betrug hiernach in Lösung A und B gleichartig 54.9—55.6%; berechnet ist für 10 Mole Wasser 55.9%. Die genauesten Resultate, nämlich 55.60% für das aus Lösung A und 55.45% für Salz aus Lösung B wurden bei der Behandlung der Fällungen mit der Filterpresse erhalten.

Alle diese durch Alkohol gefällten Salze, sowohl von Lösung A als auch B, lösten sich auch, genau wie gewöhnliches Glaubersalz, stets unter gleich grosser Wärmeabsorption in Wasser wieder auf, während sowohl beim Lösen des bei niederer Temperatur entwässerten, als auch des geschmolzenen Salzes die Temperatur der Lösung A und Lösung B nach verschiedenen Versuchen gleichartig um reichlich 3^0 stieg. Eliminiert man nun diesen Einfluss der verschiedenen Lösungswärmen dadurch, dass man die mit Wasser von 25^0 bereiteten Glaubersalz- und Thenarditlösungen möglichst rasch vor dem Alkoholzusatz auf gleiche Temperatur bringt, so werden alle Lösungen (auch die aus bei beliebig hoher Temperatur entwässertem Salz hergestellten) völlig gleichartig gefällt. Bleibt die Temperatur trotz der durch den Alkohol hervorgerufenen weiteren Erwärmung unter 32^0, — was sicherer gelingt, wenn die Lösungen vorher nur 24^0 (statt 25^0) zeigen, — so scheiden sich stets direkt die grossen durchsichtigen Nadeln des Glaubersalzes aus, während, wenn die Temperatur beim Mischen bis über den Umwandlungspunkt steigt, natürlich auch Thenardit, und zwar in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers, gefällt wird. Letzteres tritt leicht ein, wenn die Lösungen vorher 25^0 warm waren, und Alkohol von „gewöhnlicher“ Temperatur rasch hinzugefügt wurde. Da nun *Wyrouboff* anscheinend Lösungen von 25° ohne Rücksicht auf die Mischungstemperatur gefällt zu haben scheint, so ist es leicht begreiflich, dass alsdann das gefällte Salz nicht nur aus Glaubersalz, sondern zum Teil auch

aus Thenardit bestanden haben wird. Die Menge des letzteren kann unter den erwähnten Bedingungen natürlich nur gering sein, so dass sie sich während des Absaugens schon wieder hydratisieren wird und deshalb nicht analytisch nachweisbar ist.

Nur wenn die Temperatur der Fällung und der Isolierung des Sulfats beträchtlich über dem Umwandlungspunkt liegt, lässt sich auch die Fällung von wasserfreiem Salz nachweisen.

Dass die Versuche *Wernhoff*'s nur durch die beim Zusatz von absolutem Alkohol bedingte Temperaturerhöhung beeinflusst worden sind, geht schliesslich auch daraus hervor, dass, wenn man 70—75%igen Alkohol, dafür aber das doppelte Volum hinzufügt, — wodurch sich die Temperatur beim Mischen nicht merklich ändert — aus allen Lösungen nur grosse Krystalle von Glaubersalz gefällt werden; ebenso, wenn man den absoluten Alkohol durch Aceton ersetzt.

Aus demselben Grunde war auch, wie zu erwarten, die Leitfähigkeit aller gleichkonzentrierten, frisch bereiteten Lösungen von Natriumsulfat gleich gross und blieb beliebige Zeit lang konstant.

Auch die optische Untersuchung, die in freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. *Beckenkamp* ausgeführt wurde, bestätigte die Resultate der chemischen: Erhalten wurden stets, auch wenn nach *Wernhoff* angeblich Thenardit vorliegen sollte, prismatisch ausgebildete Krystalle, welche parallel ihrer Längsrichtung auslöschen. Unter Zuhilfenahme eines Gypsblättchens (rot, erster Ordnung) erscheint die

Interferenzfarbe in allen Fällen gelb und blau, und in gleichem Sinne (also dieselbe schwache Doppelbrechung).

Ausserdem ist die Längsrichtung stets die Richtung der grössten optischen Intensität.

Auch diese Bestimmungen wurden wie alle anderen so rasch als möglich vorgenommen, damit nicht etwa durch zu langes Warten eine Veränderung des betreffenden Zustandes stattfinden konnte.

Dass hierbei ab und zu auch einige Kryställchen wasserfreies Salz, aber nur als sekundäre Produkte erhalten werden, ist nach obigem leicht verständlich.

Wenn endlich nach *Wyrouboff* der aus Lösungen abgeschiedene angebliche Thenardit sich schon äusserlich von dem rasch verwitternden Glaubersalz dadurch unterscheiden soll, dass er seinen Glanz beibehält, so ist die Erscheinung jedenfalls anders zu erklären. Bekanntlich halten sich unverletzte Krystalle, z. B. gerade von Glaubersalz, länger unverändert, während verletzte Individuen von der beschädigten Stelle aus unter übrigens gleichen Bedingungen ziemlich rasch verwittern. Kleinere Krystalle halten sich aber natürlich leichter intakt, als grössere. Nun fällt, wie nach obigem bestätigt wurde, das als Thenardit angesprochene Salz kleinkrystallinisch aus, und behält, wie in der That bestätigt werden konnte, in der Regel, wenigstens dem Augenscheine nach, erheblich länger seine Durchsichtigkeit, als die grösseren, auch von *Wyrouboff* als Glaubersalz erwiesenen Krystalle. Diese Erscheinung könnte wohl zu der Täuschung veranlasst haben, dass die kleinen Kry-

ställchen nicht verwittern, also Thenardit gewesen sein sollten.

Zum Schluss sei nur noch kurz erwähnt, dass auch andere leicht lösliche Salze in ähnlicher Weise wie Natriumsulfat auf ihren Wassergehalt untersucht wurden, wenn sie durch Alkohol ausgefällt wurden: nämlich sekundäres Natriumphosphat und Magnesiumsulfat, wobei letzteres sowohl als Bittersalz, als auch als Kieserit angewandt wurde. Auch hier wurden bei gleicher Temperatur stets die gleichen Salze, bei steigender Temperatur erwartungsgemäss die gleichen wasserärmeren Salze erhalten.

Nach alledem verdienen jedenfalls auch die anderen Versuche *Wyrouboff*'s, wonach Salze von Rubidiumdichromat in zwei verschiedene Formen neben ihrer gesättigte Lösung beliebig lange nebeneinander unverändert bestehen können, — oder Cerium- und Thoriumsulfat in verschiedenem Zustande der Hydratisierung auch in wässeriger Lösung erhältlich seien u. a. m. — einer sehr sorgfältigen Nachprüfung.

Diese Nachprüfungen am Natriumsulfat haben jedenfalls ergeben, dass dessen Verhalten mit der modernen Theorie der Lösungen nicht in Widerspruch, sondern in vollkommener Übereinstimmung steht.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Lendle, Sohn des verstorbenen Fabrikanten Friedrich Lendle und seiner Ehefrau Christine, geb. Zilcher, bin geboren am 25. Januar 1871 zu Wiesbaden und bin evangelisch - lutherischer Konfession. Ich besuchte das humanistische Gymnasium zu Wiesbaden und verliess es im Jahre 1888 mit dem Zeugnis für Obersekunda und dem Berechtigungsschein zum einjährigen Militärdienst, um mich der Apothekerlaufbahn zu widmen Nach Absolvirung der vorgeschriebenen dreijährigen Lehrzeit, bestand ich im Jahre 1891 die Gehülfenprüfung vor der Grossherzoglich Hessischen Prüfungscommission zu Darmstadt und bezog im Winter 1894, nach Ablauf der dreijährigen Servirzeit, die Universität Würzburg, woselbst ich im Sommer-Semester 1896 das pharmazeutische Staatsexamen ablegte. Dann siedelte ich Wintersemester 1896/97 an die Universität Heidelberg über, um aber, nach Unterbrechung der Studien, im Jahre 1900 zur Vollendung derselben wieder nach Würzburg zurückzukehren. Hier legte ich auch das Verbandsexamen für Chemiker ab und bearbeitete unter der Leitung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch das voranstehende Thema von November 1900 bis März 1902.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen resp. Practica des Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. Pfitzer in Heidelberg, sowie diejenigen der Herren Professoren Dr. Beckenkamp, Dr. Hantzsch, Dr. Kraus, Dr. Lehmann, Dr. Ley, Dr. Medicus, Dr. Röntgen, Dr. Sachs, Dr. Tafel, Dr. Wien, Dr. Wislicenus zu Würzburg.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.